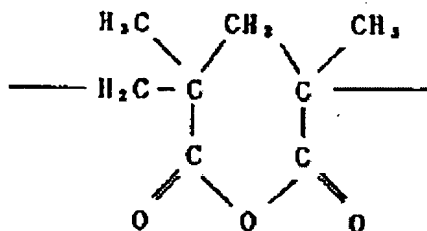


Patent number: JP3205407
 Publication date: 1991-09-06
 Inventor: KINOSHITA HIDEO; OTANI IKUJI
 Applicant: ASAHI CHEMICAL IND.
 Classification:
 - International: C08F220/08; C08F8/48; C08F220/06; C08F220/14
 - European:
 Application number: JP19900000019 19900104
 Priority number(s): JP19900000019 19900104

Abstract of JP3205407

PURPOSE: To obtain the title copolymer improved in transparency, mechanical strengths, water resistance, heat stability, heat resistance, etc., by copolymerizing methyl methacrylate with alpha-methylstyrene and methacrylic acid and heating the obtained copolymer to form six-membered acid anhydride units. **CONSTITUTION:** Methyl methacrylate (A) is copolymerized with alpha-methylstyrene (B), methacrylic acid (C) and optionally a monomer (D) copolymerizable therewith (e.g. styrene) in the presence of a radical polymerization initiator and a chain transfer agent, and the obtained copolymer is heated to 230-300 deg.C to obtain a transparent heat-resistant copolymer having a reduced viscosity of 0.01-1.0dl/g as measured in an acetone solution in a 0.3g/dl concentration at 25 deg.C, a glass transition temperature of 125 deg.C or more, a saturated water absorption of 10wt.% or more upon immersion in water, and an MFI of 0.1-20g/10min as measured at 230 deg.C under a load of 10kg and comprising 15-91wt.% component A units, 5-30wt.% component B units, 1-15wt.% component C units, 0-40wt.% component D units and 3-50wt.% six-membered acid anhydride units (E) of the formula.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-205407

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)9月6日

C 08 F 8/48
// C 08 F 220/06
220/08
220/14

MHX
MLU
MLX
MMB

8016-4J
7242-4J
7242-4J
7242-4J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 透明耐熱性共重合体

⑯ 特 願 平2-19

⑰ 出 願 平2(1990)1月4日

⑱ 発 明 者 木 下 秀 雄 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 大 谷 郁 二 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

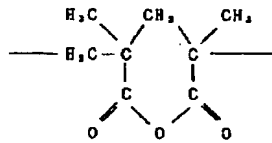
㉑ 代 理 人 弁理士 阿 形 明 外2名

明 細 書

1. 発明の名称 透明耐熱性共重合体

2. 特許請求の範囲

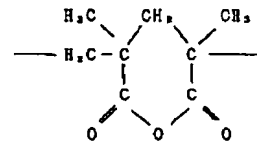
1 (A)メタクリル酸メチル単位15～91重量
%と、(B)α-メチルスチレン単位5～30重量
%と(C)式



で示される六員環酸無水物単位3～50重量%と、
(D)メタクリル酸単位1～15重量%とから成る
ランダム共重合体であって、0.3g/dl濃度のアセ
トン溶液の温度25℃における還元粘度[η_{sp}/c]
が0.01～1.0dl/gの範囲にあることを特徴とする
透明耐熱性共重合体。

2 (A)メタクリル酸メチル単位15～91重量

%と、(B)α-メチルスチレン単位5～30重量
%と(C)式



で示される六員環酸無水物単位3～50重量%と、
(D)メタクリル酸単位1～15重量%と、(E)
40重量%を超えない量の上記(A)～(D)以外の
共重合可能な単量体単位とから成るランダム共重
合体であって、0.3g/dl濃度のアセトン溶液の温
度25℃における還元粘度[η_{sp}/c]が0.01～1.0
dl/gの範囲にあることを特徴とする透明耐熱性
共重合体。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は新規な透明耐熱性共重合体、さらに詳
しくは、機械的強度が高く、かつ透明性、耐水性、

熱安定性、耐熱性及び流動性に優れる新規な共重合体に関するものである。

従来の技術

従来、ポリメタクリル酸メチルやポリスチレンなどの優れた透明性を有する樹脂は、例えば車輪部品、照明部品、光学部品、食品包装用品などに幅広く用いられているが、近年、これらの用途においては、高度な性能、特に優れた耐熱性が強く求められている。

これらのメタクリル酸メチル系重合体やスチレン系重合体の耐熱性を向上させる方法としては、これまで種々の方法が試みられており、その中の一般的な方法として、主鎖に環状構造を導入し、剛直性を付与して、重合体の耐熱性を向上させる方法が知られている。

例えば、メタクリル酸メチル及びスチレンに無水マレイン酸を共重合させた三元系の共重合体が提案されている(特開昭55-102814号公報)。

しかしながら、この三元系共重合体においては、残存する無水マレイン酸単量体が着色の原因とな

り、工業的な生産に困難を伴うと同時に、熱安定性が悪く、性能的にも満足できるものではない上、無水マレイン酸はメタクリル酸メチル及びスチレンとの共重合性が悪く、より多くの無水マレイン酸単位を共重合体成分として導入することが困難であり、したがって、耐熱性を向上させるにも限界を免れないなどの欠点がある。

このような問題を解決するため、メタクリル酸重合体、あるいはメタクリル酸単位を含む共重合体を熱処理して、六員環酸無水物単位を導入することにより、耐熱性を向上させる方法が提案されている。例えば、ポリメタクリル酸を熱処理した、六員環酸無水物重合体、あるいは好ましくは六員環酸無水物単位を50重量%以上、さらに好ましくは、70重量%以上含むメタクリル酸メチル-スチレン共重合体が提案されている(特開昭58-71928号公報)。しかしながら、これらの六員環酸無水物重合体や共重合体においては、その耐熱性はポリメタクリル酸メチルやポリスチレンなどに比べて大幅に向上するものの、六員環酸無水物

-3-

単位を多く導入すると吸水率が高くなり、耐水性が大幅に低下するという問題が生じる。例えば六員環酸無水物重合体は水中に長時間浸せきすると膨潤してしまうし、またこの耐水性は少量のメタクリル酸メチル単位やスチレン単位を共重合体成分として導入しても改善されない。

そこでこのような欠点を改良するために、例えば六員環酸無水物単位の含有量を3~20重量%としたメタクリル酸メチル-芳香族ビニル系共重合体が提案されている(特公昭61-49325号公報)。しかしながら、この共重合体は、耐水性に優れ、かつ機械的強度が高い上、透明性及び熱安定性にも優れているものの、良好な耐水性を維持すべく六員環酸無水物単位の量を低く抑え、かつ芳香族ビニル系化合物としてスチレンを用いているため、耐熱性を十分に向上させることができないという欠点を有している。

このように、耐熱性、耐水性、機械的強度、熱安定性などの総合的なバランスに優れた透明樹脂は、これまで見い出されていないのが現状である。

-5-

発明が解決しようとする課題

本発明はこのような事情のもとで、機械的強度が高く、かつ耐熱性、耐水性、熱安定性、透明性に優れた合成樹脂材料を提供することを目的としてなされたものである。

課題を解決するための手段

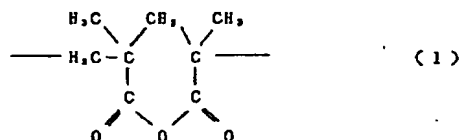
本発明者らは、前記の総合的な特性を満たしうる樹脂を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、メタクリル酸メチル単位、六員環酸無水物単位及びメタクリル酸単位から成る共重合体に、さらに α -メチルスチレン単位と場合により共重合可能な他の単位とを導入することにより、従来の知見では全く予想しえないレベルで耐熱性が向上し、したがって、六員環酸無水物単位の含有量を少なくして耐水性に優れたものにしても、同一レベルの耐熱性を保持することができ、しかも、高耐熱性であっても流動性の良好な樹脂が得られることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、(A)メタクリル酸メチル

-64-

-6-

単位 15～91 重量%と、(B) α -メチルステレン単位 5～30 重量%と(C)式



で示される六員環酸無水物単位 3～50 重量%と、(D)メタクリル酸単位 1～15 重量%と、(B)場合により含有される 40 重量%を超えない量の上記(A)～(D)以外の共重合可能な単量体単位とから成るランダム共重合体であって、0.3g/dl 濃度のアセトン溶液の温度 25℃における還元粘度 $[\eta \text{ sp}/c]$ が 0.01～1.0dl/g の範囲にあることを特徴とする透明耐熱性共重合体を提供することを目的としてなされたものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の共重合体の(A)成分であるメタクリル酸メチル単位は、透明性、機械的強度、耐候性な

どの特性を付与するのに必要な成分であり、その含有量は、15～91 重量%、好ましくは 20～74 重量%の範囲で選ばれる。この量が 15 重量%未満の場合は、機械的強度、耐候性が十分でないし、91 重量%を超えると他の耐熱向上のための成分である、 α -メチルステレン単位及び六員環酸無水物単位の導入量が十分でなく、耐熱性が低くなる。

(B)成分の α -メチルステレン単位は、耐熱性、耐水性、流動性などの特性を付与するのに必要な成分であり、その含有量は、5～30 重量%、好ましくは 5～25 重量%の範囲で選ばれる。この量が 5 重量%未満の場合は、前記特性の付与が十分でないし、30 重量%を超えると脆くなり、機械的強度が低下する傾向がみられる。

(C)成分の前記式(1)で示される六員環酸無水物単位は、共重合体中のメタクリル酸単位、あるいはメタクリル酸単位とメタクリル酸メチル単位などが熱時、脱水若しくは脱アルコールによって形成される単位であるが、この単位は、耐熱性、

熱安定性などの特性を付与するのに必要な成分である。該六員環酸無水物単位の含有量は 3～50 重量%、好ましくは 20～40 重量%の範囲で選ばれる。この量が 3 重量%未満では前記特性の付与効果が十分に発揮されないし、50 重量%を超えると耐水性が低下する傾向がみられる。

この六員環酸無水物単位を含む共重合体に、前記の α -メチルステレン成分をさらに共重合させた本発明の共重合体は、六員環酸無水物単位を含まない重合体あるいは共重合体に、 α -メチルステレン成分を共重合させた共重合体と比較して、予想外に耐熱性が著しく向上するが、その効果は、六員環酸無水物単位の共重合体に占める割合が、20 重量%を超える場合により顕著となる。

(D)成分のメタクリル酸単位は、六員環酸無水物単位を形成させるために必要な成分である。この成分を含む共重合体を熱時処理して脱水若しくは脱アルコールにより六員環酸無水物単位を形成させるが、その際、メタクリル酸単位は完全に消費されることなく共重合体中に残存する。可溶な

条件で処理する場合は残存するメタクリル酸単位は少なくなるが、共重合体の分子量低下、着色などが生じ好ましくない。また、温和な条件で処理すると残存するメタクリル酸単位は多くなるが、この場合、成形時発泡が生じやすく好ましくない。本発明共重合体中の残存メタクリル酸単位の量は、1～15 重量%、好ましくは 2～10 重量%の範囲にあることが必要である。

本発明共重合体には、メタクリル酸メチル、 α -メチルステレン及びメタクリル酸各単量体と共重合可能な単量体の単位を、場合により導入して改質を加えることも可能である。例えばさらに耐水性などを付与する目的でステレン、ビニルトルエン、ジメチルステレン、tert-ブチルステレン、ハロゲン化ステレンなどの単量体を、一方、さらに流動性などを付与する目的でアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどのアクリル酸及びメタクリル酸のエステルなどの単量体を共重合させることもできるし、さらに、アクリル酸、

アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミドなどの単量体も共重合して、特性の改善を図ることも可能である。これらの中で、特にスチレンは、安価であり、かつ本発明共重合体の耐水性、機械的強度を効果的に改良することができるので、好適である。共重合体中に占めるこれら(E)成分の共重合可能な単量体単位の量は40重量%以下、好ましくは30重量%以下の範囲で選ぶことが必要である。この量が40重量%を超えると該共重合体の特性がそこなわれる。

本発明共重合体は、成形加工用に使われるため、適性な分子量を有していることが必要であり、これを重量平均分子量と相關のある還元粘度〔 η_{sp}/c 〕で表わすと、本発明共重合体においては、共重合体0.3g/dl濃度のアセトン溶液の温度25℃における還元粘度〔 η_{sp}/c 〕が0.01~1.0dl/g、好ましくは0.05~0.6dl/g、さらに好ましくは0.1~0.5dl/gの範囲にあることが必要である。この還元粘度が0.01dl/g未満では機械的

強度が不十分であるし、1.0dl/gを超えると加熱時の溶融流動性が低下し、成形加工性が劣化する傾向がみられる。

さらに、本発明共重合体においては、揮発分の含有量は1.5重量%以下、好ましくは1.0重量%以下であることが望ましく、この量が1.5重量%を超えると共重合体の特性がそこなわれる傾向がみられ、好ましくない。

本発明共重合体は、メタクリル酸メチル、 α -メチルスチレン、メタクリル酸各単量体及び場合により用いられるこれらの単量体と共重合可能な単量体を共重合させたもの、この共重合体を熱処理により、六員環酸素無水物単位を形成させることにより製造される。共重合の方法としては、通常のラジカル重合法のいずれも使用しうるが、懸濁重合、塊状重合、溶液重合が好ましく、特に連続塊状重合や連続溶液重合が好適である。さらに共重合体の組成をできるだけ均一にして透明性と機械的強度を優れたものにするために、完全混合型の重合反応器を用いることが好ましい。この共重

-11-

合の際、ラジカル重合開始剤並びに分子量調節のための連鎖移動剤を用いることができる。ラジカル重合開始剤としては、例えばアゾ化合物やパーオキシエステル、パーオキシケタール、ジアルキルパーオキシドなどの有機過酸化物が挙げられ、連鎖移動剤としては、例えばn-ブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタンなどを挙げるができる。さらに、本発明共重合体を溶液重合法で製造する場合の溶剤としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素類、メタール、ブタノール、シクロヘキサノール、エチルセルソルブなどのアルコール類、シクロヘキサンなどのケトン類などが使用できる。これらの溶剤は単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

六員環酸素無水物単位を熱処理により、形成させる方法としては、脱揮装置付きの押出機、滞留脱揮装置などを使用することができるが、熱時、脱

-12-

水あるいは脱アルコール反応が起こり、かつ副生してくる水あるいはアルコールを除去できる装置であれば前記方法にこだわらない。なお、処理温度は、通常230~300℃の範囲で選ばれる。

このようにして得られた本発明共重合体は、分子間で架橋するといった不都合(ゲル化)はなく、熱可塑性となり、一般にガラス転移温度で、125℃以上の耐熱性を有するとともに、水中浸せき時の飽和吸水率が10重量%以下で示される耐水性を有し、かつ230℃、10kg荷重下で測定したMFI(メルトフローインデックス)が、0.1~20g/10分で示される流動性を有する機械的強度、熱安定性に優れた透明樹脂となる。

本発明共重合体は、必要に応じて、例えばポリメタクリル酸メチル、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンサルファイドあるいはポリアミドなどの他の樹脂の1種または2種以上と混合して用いてもよい。この際透明性を維持するために、共重合体組成の屈折率を混合する他の樹脂

-13-

-66-

-14-

に合わせることでもある。さらに、通常用いられている酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、離型剤などの添加剤を加えることができる。また、ハロゲン化リン化合物、三酸化アンチモンなどの有機系あるいは無機系の難燃剤を添加して難燃化を図ることも可能である。さらに、ABS、MBS、MABS、AAS、AESなどのグラフト共重合体あるいはアクリル系多岐重合体などの耐衝撃性改良剤を添加して耐熱性、耐衝撃性樹脂とすることもできるし、これら耐衝撃性改良剤と前記他樹脂とを組み合わせて使用することもできる。また、本発明共重合体に、例えばアクリロイルオキシ若しくはメタアクリロイルオキシ基を有する架橋助剤あるいはアルコキシラニル基を有する架橋助剤を添えて、表面硬度を向上させることもできる。

本発明共重合体は、射出成形により各種成形品としたり、フィルム状、シート状に成形することなどにより、各種用途に使用することができる。例えばメーターカバー、ライセンスランプ、ヘッドランプ、フォグラмп、インナーレンズ、パイ

ザーなどの車輻用途、街路灯カバー、浴室灯、高輝度照明カバーなどの照明用途、人工腎臓容器などの医療用途などの他、業務用食器、電子レンジ用容器、導光板、レンズなどの種々の用途に使用できる。

なお、本発明共重合体を構成する各単位の含有量の測定は、(A)、(B)、(C)、(E)成分については、C-13NMR法(核磁気共鳴法)により測定することができ、(D)成分については、中和滴定により測定することができる。また(C)成分については紫外吸収スペクトルにおける六員環醜無水物の特性吸収(1800cm^{-1} 、 1760cm^{-1})により測定することもできる。

発明の効果

本発明の透明耐熱性共重合体は、機械的強度が高く、かつ透明性、耐水性、熱安定性、耐熱性及び流動性に優れるなど、総合的なバランスのとれた新規な樹脂であって、例えば車輻部品、照明部品、光学部品、あるいは医療機器や食品包装分野などに、好適に用いられる。

-15-

実施例

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、共重合体の各特性は次の方法により測定した。

(1) ガラス転移温度:

示差熱分析装置を使用して、窒素下、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定した。

(2) MFI:

ASTM D-1238に準拠し、 230°C 、荷重 10 kg の条件で測定した。

(3) 飽和吸水率:

約 1.0 mm に成形したシートを 23°C の水中に飽和するまで浸せきして、次式により求めた。

$$\text{飽和吸水率}(\%) = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100$$

W_1 : 吸水後の重量

W_0 : 吸水前(乾燥状態)の重量

-17-

-18-

(4) 引張強度:

ASTM D-638に準拠して求めた。

(5) 全光線透過率:

ASTM D-1003に準拠し、ヘーズ値を求めた。

(6) 還元粘度 [η_{sp}/c]

試料 0.15 g を 0.5 dl のメスフラスコ中でアセトンに溶解させた溶液について、 25°C でキャノンフエンスケ粘度計 50 \# を用い、流下秒数を測定し、次式により、求めた。

$$\eta_{sp}/c(\text{dl/g}) = \frac{\left(\frac{t_1}{t_0} - 1\right)}{0.15} \times 0.5$$

t_1 : 試料溶液の流下秒数

t_0 : アセトンの流下秒数

実施例 I

メタクリル酸メチル 18.6 重量部、 α -メチルスチレン 18.0 重量部、メタクリル酸 23.4 重量部、 t -ブタノール 40.0 重量部、 $1,1$ -ジ- $tert$ -ブチルパーオキシ- $3,3,5$ -トリメチルシクロヘキサノ- 0.05 重量部、 n -オクチルメルカプタン 0.02 重量

-18-

部から成る調合液を調製し、この調合液を0.54/hrの速度で連続して内容量2gのジャケット付き完全重合反応器に供給して、125℃の温度で重合を行った。さらに、重合液を280℃に設定した高温脱揮装置へ連続して供給し、未反応物の除去及び六員環酸無水物の生成を行った。この共重合体の中和滴定、赤外分光光度計及び核磁気共鳴測定装置による組成分析の結果は、メタクリル酸メチル単位35重量%、 α -メチルスチレン単位20重量%、六員環酸無水物単位37重量%、メタクリル酸単位8重量%であった。得られた共重合体の還元粘度〔 η_{sp}/c 〕は0.33dl/g、ガラス転移温度は162℃であった。

実施例2～4

第1表に示す組成の各種供給液を調製し、実施例1と同様の方法で重合及び処理を行った。得られた共重合体の組成及び特性を第1表に示す。

比較例1～3

第1表に示す組成の各種供給液を調製し、実施例1と同様の方法で重合及び処理を行った。得

られた共重合体の組成及び特性を第1表に示す。

実施例1～4及び比較例1～3から、六員環酸無水物単位及びメタクリル酸単位の有無で α -メチルスチレン単位含有の効果と比較し、その結果を図にグラフで示す。この図から六員環酸無水物単位及びメタクリル酸単位にさらに α -メチルスチレン単位を導入させた本発明共重合体は、六員環酸無水物単位及びメタクリル酸単位を有しない共重合体と比較して予想外に高い耐熱性の向上があることが明らかである。なお、六員環酸無水物単位及びメタクリル酸単位を有しない系、すなわちメタクリル酸メチルに α -メチルスチレンのみを共重合した場合の耐熱性の向上のレベルは、ポリメタクリル酸メチル単重合体及びポリ α -メチルスチレン単重合体のガラス転移温度を測定して、理論的に計算したレベルとほぼ一致した。なお、ポリメタクリル酸メチル単重合体及びポリ α -メチルスチレン単重合体のガラス転移温度は、それぞれ108℃及び180℃であった。

-19-

-20-

第 1 表

供給液組成重量部	メタクリル酸メチル	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
	α -メチルスチレン	18.6	22.2	25.8	28.2	34.2	88.2	53.1
	メタクリル酸	18.0	14.4	10.2	7.2	0	0	36.9
	アクリル酸メチル	23.4	23.4	24.0	24.6	25.8	0	0
	溶媒	—	—	—	—	—	1.8	0
	開始剤	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	10.0	10.0
	開始剤	t-ブタノール	t-ブタノール	t-ブタノール	t-ブタノール	t-ブタノール	エチルベンゼン	エチルベンゼン
	n-オクチルメルカプタン	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.015	0.05
共重合体重量%	メタクリル酸メチル単位	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.05	0
	α -メチルスチレン単位	35	39	45	48	55	98	75
	六員環酸無水物単位	20	15	10	7	0	0	25
	メタクリル酸単位	37	37	38	37	37	0	0
	アクリル酸メチル単位	8	8	7	8	8	0	0
還元粘度〔 η_{sp}/c 〕(dl/g)		—	—	—	—	—	2	0
ガラス転移温度(℃)		0.33	0.34	0.35	0.36	0.37	—	—
飽和吸水率(%)		162	158	158	153	139	108	125
MFI (g/10分)		4.8	6.0	7.6	8.6	12.0	—	—
		1.2	1.0	0.8	0.7	0.4	—	—

(注) ※1,1-ジ-tert-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン

実施例 5～8

第2表に示す組成の各種供給液を調製し、実施例1と同様の方法で重合及び後処理を行った。得られた共重合体の組成及び特性を第2表に示す。

比較例 4～5

第2表に示す組成の各種供給液を調製し、実施例1と同様の方法で重合及び後処理を行った。得られた共重合体の組成及び特性を第2表に示す。

-22-

第 2 表

供給液 組成部		実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 4	比較例 5
	メタクリル酸メチル	72.9	45.6	37.6	21.6	31.2	10.8
	α -メチルスチレン	13.5	15.2	24.0	23.2	29.8	17.4
	メタクリル酸	3.6	19.2	18.4	35.2	19.2	31.8
	溶媒	10.0	20.0	20.0	20.0	20.0	40.0
	開始剤系	0.025	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
共重合体 組成 (重量%)	n-オクタメルカブタン	0.05	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	メタクリル酸メチル単位	85	59	52	30	40	20
	α -メチルスチレン単位	8	13	20	18	32	18
	六員環酸無水物単位	5	21	21	44	21	55
	メタクリル酸単位	3	7	7	8	7	7
還元粘度 (η_{sp}/c) (dl/g)		0.25	0.34	0.31	0.42	0.28	0.47
ガラス転移温度 ($^{\circ}C$)		131	149	156	157	162	165
飽和吸水率 (%)		2.2	4.2	2.7	6.6	1.4	18.0
MFI ($g/10$ 分)		2.7	1.2	1.5	0.7	1.8	0.4
全光線透過率 (%)		92	91	90	91	89	91
ヘイズ (%)		0.5	0.6	0.6	0.8	0.8	0.8
引張強度 (kg/cm^2)		760	740	620	790	430	830

(注) 溶媒 1,1-ジ-tert-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン

実施例 9

供給液組成を、メタクリル酸メチル21.6重量部、 α -メチルスチレン19.2重量部、メタクリル酸、26.4重量部、スチレン12.8重量部、*t*-ブタノール20.0重量部、1,1-*tert*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール0.05重量部、*n*-オクチルメルカプタン0.02重量部とした以外は実施例1と同様にして重合させた。得られた共重合体の組成は、メタクリル酸メチル単位28重量%、 α -メチルスチレン単位15重量%、六員環酸無水物単位28重量%、メタクリル酸単位8重量%、スチレン単位20重量%であった。この共重合体の還元粘度(η_{sp}/c)は0.41dg/g、ガラス転移温度は156℃、飽和吸水率は2.1%、MFIは0.6g/10分、全光線透過率は90%、ヘーズは0.8%、引張強度は820kg/cm²であった。

実施例 10

供給液組成を、メタクリル酸メチル27.0重量部、 α -メチルスチレン31.5重量部、メタクリル酸9.0重量部、スチレン22.5重量部、*t*-ブタノール10.0

重量部、1,1-*tert*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール0.05重量部、*n*-オクチルメルカプタン0.01重量部とした以外は実施例1と同様にして重合させた。得られた共重合体の組成は、メタクリル酸メチル単位32重量%、 α -メチルスチレン単位22重量%、六員環酸無水物単位7重量%、メタクリル酸単位7重量%、スチレン単位32重量%であった。この共重合体の還元粘度(η_{sp}/c)は0.25dg/g、ガラス転移温度143℃、飽和吸水率は0.8%、MFIは1.6g/10分、全光線透過率は90%、ヘーズは0.8%、引張強度は800kg/cm²であった。

実施例 11

供給液組成を、メタクリル酸メチル43.2重量部、 α -メチルスチレン15.2重量部、メタクリル酸19.2重量部、*n*-ブチルアクリレート2.4重量部、*t*-ブタノール20.0重量部、1,1-*tert*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール0.05重量部、*n*-オクチルメルカプタン0.02重量部とした以外は実施例1と同様にして重合させた。

-24-

得られた共重合体の組成は、メタクリル酸メチル単位56重量%、 α -メチルスチレン単位13重量%、六員環酸無水物単位21重量%、メタクリル酸単位7重量%、*n*-ブチルアクリレート単位3重量%であった。この共重合体の還元粘度(η_{sp}/c)は0.34dg/g、ガラス転移温度148℃、飽和吸水率は4.2%、MFIは1.7g/10分、全光線透過率は91%、ヘーズは0.6%、引張強度は720kg/cm²であった。

4. 図面の簡単な説明

図は共重合体中の α -メチルスチレン単位の含有量と共重合体のガラス転移温度との関係を示すグラフである。

特許出願人 旭化成工業株式会社

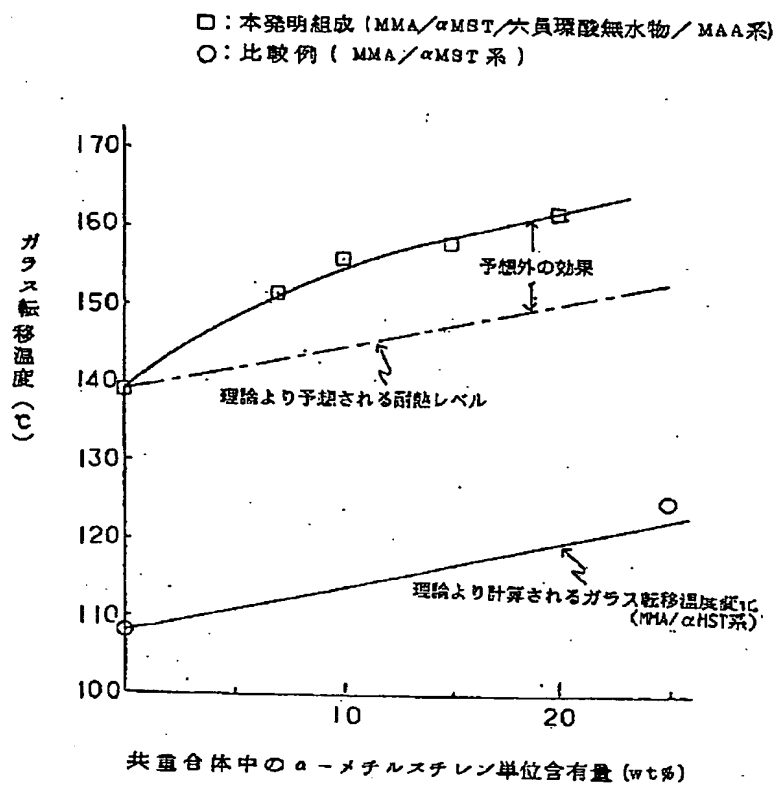
代理人 阿 形 明

(ほか2名)

-26-

-25-

-70-



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.